

AUTOREFERAT

Prezentujący dorobek i osiągnięcia naukowe

Uniwersytet Rzeszowski

Wydział Biologiczno-Rolniczy

Katedra Chemii i Toksykologii Żywności

Rzeszów 2016

1. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:
 - magister inżynier, kierunek technologia chemiczna, Politechnika Rzeszowska – 15 lipca 2003r.
 - doktor nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej: nadany uchwałą Rady Wydziału Biotechnologii i Nauk o Żywności Politechniki Łódzkiej 27 listopada 2007r.
2. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu:
 - 2003 - 2007 studia doktoranckie na Wydziale Biotechnologii i Nauk o Żywności Politechniki Łódzkiej
 - 2007 – adiunkt w Katedrze Chemii i Toksykologii Żywności Uniwersytetu Rzeszowskiego
3. Osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę do ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego
 - a) tytuł osiągnięcia naukowego:

Nowa metoda remediacji gleby skażonej pestycydami oraz obniżania pozostałości pestycydów w materiale roślinnym
 - b) publikacje będące podstawą do ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego:
 1. Maciej Balawejder, Radosław Józefczyk, Piotr Antos, Marcin Pieniążek (2016) A method for remediation of soil contaminated with simazine. *Archives of Environmental Protection* – in press. DOI:10.1515/eap-2016-0024
Punktacja MNiSW: 15, Impact Factor 0,901.
 2. Maciej Balawejder, Radosław Józefczyk, Piotr Antos, Marcin Pieniążek (2016) Pilot scale installation for remediation of DDT contaminated. *Ozone: Science & Engineering* – in press. DOI: 10.1080/01919512.2015.1136556. Punktacja MNiSW: 20, Impact Factor 0,954.
 3. Maciej Balawejder, Piotr Antos, Sylwia Czyjt-Kuryło, Radosław Józefczyk, Marcin Pieniążek (2014) A novel method for degradation of DDT in contaminated soil. *Ozone Science & Engineering* 36 (2), 166-173. Punktacja MNiSW: 20, Impact Factor: 0,954.
 4. Maciej Balawejder, Piotr Antos, Radosław Józefczyk, Marcin Pieniążek, Ewelina Odzimek (2014) MCPA decomposition method in soil matrix using ozone as a oxidant. *Polish Journal of Soil Sciences* 47 (2), 63-70. Punktacja MNiSW: 4.
 5. Maciej Balawejder, Piotr Antos, Radosław Józefczyk, Marcin Pieniążek, Wojciech

- Piątkowski (2014) Metoda remediacji gleby skażonej DDT i ocena stopnia skuteczności procesu z wykorzystaniem organizmów testowych. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 53 (4), 219-220. Punktacja MNiSW: 5.
6. Maciej Balawejder, Ewa Szpyrka, Piotr Antos, Radosław Józefczyk, Bartosz Piechowicz, Stanisław Sadło (2014) Method for reduction of pesticide residue levels in raspberry and blackcurrant based on utilization of ozone. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych/Environmental Protection and Natural Resources* 25, 4(62), 1-5. Punktacja MNiSW: 5.
 7. Maciej Balawejder, Piotr Antos, Stanisław Sadło (2013) Potential of ozone utilization for reduction of pesticide residue in food of plant origin: a review. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny* 64 (1), 13-18. Punktacja MNiSW: 7.
 8. Piotr Antos, Anna Kurdziel, Stanisław Sadło, Maciej Balawejder (2013) Preliminary study on the use of ozonation for the degradation of dithiocarbamate residues in the fruit drying process: mancozeb residue in blackcurrant is the example used. *Journal of Plant Protection Research* 53 (1), 48-52. Punktacja MNiSW: 9.
 9. Maciej Balawejder (2009) Możliwości zastosowania ozonu do oczyszczania gleby z pestycydów. *Zeszyty Naukowe Południowo - Wschodniego Oddziału Polskiego Towarzystwa Inżynierii Ekologicznej z siedzibą w Rzeszowie i Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego. Oddział w Rzeszowie* 11, 11-14. Punktacja MNiSW: 2.
 10. Maciej Balawejder, Piotr Antos, Radosław Józefczyk, Wojciech Piątkowski (2015) Sposób degradacji dichlorodifenylotrichloroetanu /DDT/ w glebie i innych materiałach sypkich. Patent PL403458-A1. Zakres ochrony terytorialnej: Polska. Punktacja MNiSW: 25.
 11. Nagroda: złoty medal IENA 2013 w Norymberdze – Metoda degradacji pestycydów w glebie i innych materiałach sypkich z użyciem reaktora fluidalnego zasilanego ozonem – opracowano na Uniwersytecie Rzeszowskim, autorzy: Maciej Balawejder, Piotr Antos, Radosław Józefczyk, Wojciech Piątkowski. Główny prezentujący wynalazek na wystawie.
 12. Nagroda: złoty medal XVIII Moskiewskiego Międzynarodowego Salonu Wynalazków i Innowacyjnych Technologii ARCHIMEDES 2015 – Sposób sanitarizacji oraz obniżania pozostałości pestycydów w materiale roślinnym w procesie suszenia oraz urządzenie do realizacji tego sposobu z wykorzystaniem atmosfery ozonowej – opracowano na Uniwersytecie Rzeszowskim, autorzy: Maciej Balawejder, Piotr Antos, Radosław Józefczyk, Barbara Chwaszcz, Michał Przepióra. Główny prezentujący wynalazek na wystawie.

Większość wyników badań prezentowanych w publikacjach jest rezultatem realizacji projektu badawczego NCN nr 523556038, którego byłem kierownikiem.

c) omówienie celu naukowego i osiągniętych wyników ww. prac:

Wprowadzenie

Ozon jest alotropową odmianą tlenu występującą we wszystkich stanach skupienia. W stanie gazowym jest niebieski i ma charakterystyczny ostry zapach, przypominający ditlenek siarki i chlor. Podstawowa metoda otrzymywania ozonu polega na zastosowaniu wyładowań elektrycznych (zwłaszcza cichych, koronowych i powierzchniowych) w urządzeniach zwanych ozonatorami lub generatorami ozonu. Otrzymywany jest z czystego tlenu dostarczanego z butli (stężenie ozonu 6%) lub z odpowiednio przygotowanego powietrza (stężenie ozonu 1-3%). Ozon jako silny utleniacz ($E_0=2,7[V]$), powszechnie stosowany jest do usuwania zanieczyszczeń chemicznych (również pestycydów), między innymi w procesie uzdatniania wody [1], czy jako czynnik odkażający w przemyśle spożywczym [2]. Tak liczne zastosowania związane są z rozwojem technologii budowy generatorów ozonu, których rozmiary i zapotrzebowanie na energię w obecnym czasie znacznie się zmniejszyło. Reakcja ozonolizy nienasyconych związków organicznych, która jest podstawą wspomnianych wcześniej procesów przemysłowych, jest dobrze znaną reakcją, stosowaną w syntezie organicznej, oraz do ustalania struktury nienasyconych związków organicznych. Polega na degradacji nienasyconych wiązań łączących atomy węgla. Produktami są różne tlenowe pochodne węglowodorów, a ich struktura zależy od charakteru red-ox oraz pH środowiska.

W latach 1992-93 w trakcie erupcji wulkanu Mt. Pinatubo zaobserwowano spadek zawartości ozonu w górnych warstwach atmosfery. Poziom ozonu wrócił do normy dopiero z początkiem 1995 roku po opadnięciu pyłów wyrzuconych przez erupcję [3]. Fakty te skłoniły Alebic-Juretic i wsp. do zbadania procesu rozkładu ozonu w układach heterogenicznych takich jak aerozole cząstek mineralnych [4]. W warunkach modelowych zbadano rozkład wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) zaabsorbowanych na powierzchni drobnoziarnistych nośników (silikażel) za pomocą ozonu. Ozon dostarczany był w strumieniu powietrza do reaktora [5]. Stwierdzono, że szybkość rozkładu zależy od sferycznej budowy rozkładanego WWA, oraz od ilości zaadsorbowanego czynnika na powierzchni ziarna. Zbadano także rozkład WWA na innych nośnikach, takich jak trójtlenek glinu, piasek z Sahary, popiół węglowy i drzewny oraz kalcyt. Alebic-Juretic

i wsp. rozważali perspektywę samooczyszczania atmosfery pod wpływem ozonu. Ich obserwacje mają także znaczenie dla oceny przydatności ozonu w remediacji gleby skażonej czynnikami organicznymi.

W dalszych badaniach z powodzeniem użyto ozonu do degradacji WWA w warunkach polowych [6]. Reagent wprowadzono do gleby za pośrednictwem wkopanych pionowych iniektorów. Wyznaczono zasięg reagenta oraz wpływ wilgotności złoża na szybkość rozkładu ozonu. Remediacji poddano kilka rodzajów gleb (skażonych fenantrenem, pirenem oraz hryzenem). Stwierdzono, że można stosować bezpośrednio ozonowanie do usuwania wyżej wymienionych zanieczyszczeń z różnych gleb. Przeprowadzono również ocenę ekonomiczną procesu. Wykazano, że koszty remediacji tą metodą są porównywalne z kosztami metod dotychczas stosowanych. Inne badania polowe potwierdziły skuteczność ozonu w usuwaniu WWA oraz chlorowych pochodnych węglowodorów aromatycznych. Zauważono jednak problemy z transportem ozonu przez warstwy ziemi o różnej przepuszczalności. Stwierdzono, że redukcji uległy również zanieczyszczenia, które dostały się do wód gruntowych [6].

Ozon z powodzeniem został użyty do neutralizacji zanieczyszczeń organicznych w różnego typu matrycach. Wykazano, że z dobrym skutkiem usuwa WWA oraz chlorowcopochodne węglowodorów z gleb w warunkach laboratoryjnych oraz w testach polowych. Testy polowe pokazały problemy z dystrybucją ozonu w warstwach gleby o różnej przepuszczalności. Na podstawie zebranej literatury wydaje się być zasadne poszukiwanie takiej metody dostarczania ozonu, która zagwarantuje równomierną dystrybucję tego czynnika w całej masie oczyszczanej gleby. Dobrym rozwiązaniem może być tu zastosowanie procesu fluidyzacji (Balawejder 2009 – 3.b.9). Fluidyzacja to proces zapewniający optymalne warunki wymiany masy między gazem nośnym, a złożem. W strumień gazu nośnego, którym może być powietrze, łatwo można wprowadzić ozon. Prosta konstrukcja aparatów do fluidyzacji w połączeniu ze znacznym zmniejszeniem rozmiarów i energochłonności nowoczesnych generatorów ozonu pozwala wnioskować, że proponowaną metodę można użyć bezpośrednio w terenie (Balawejder 2009 – 3.b.9).

Celowość prowadzonych badań

Na mocy ustaleń Konwencji Sztokholmskiej [7], regulacji międzynarodowych i krajowych, m.in. Krajowego Planu Gospodarki Odpadami [8], polska administracja zobowiązała się do zlikwidowania zapasów przeterminowanych środków ochrony roślin oraz innych wysoce toksycznych substancji. Jednak problem zagospodarowania tych groźnych odpadów stanowił duże wyzwanie. W Polsce na skutek niewłaściwego przechowywania

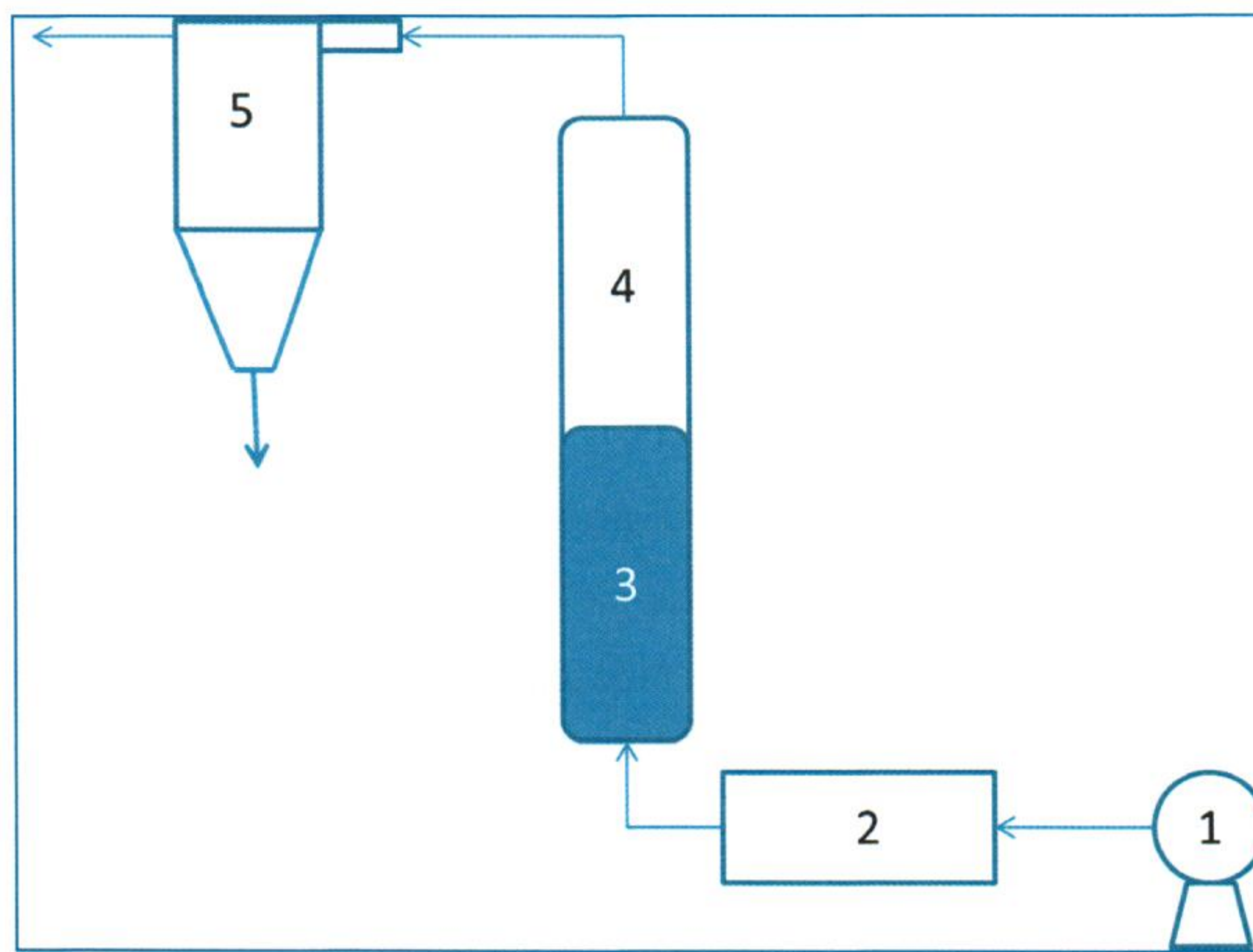
przeterminowanych środków ochrony roślin wystąpiły liczne przypadki skażenia gleb otaczających składowiska zlokalizowane na terenie całego kraju. Do końca 2016 roku [8], należy poddać remediacji tereny skażone, co w większości przypadków sprowadza się do usunięcia skażonej gleby i przewiezienia jej na składowiska odpadów niebezpiecznych. Takie rozwiązanie wiąże się z dodatkowymi kosztami transportu oraz koniecznością oczyszczania odcieków. Oprócz składowania na składowiskach odpadów niebezpiecznych nie ma opracowanych, sprawdzających się w skali technicznej metod dedykowanych detoksykacji gleby skażonej pestycydami poza proponowanym w tym opracowaniu (Balawejder et al. 2014 – 3.b.5). Problem pozostałości pestycydów jest również zauważalny w produkcji rolniczej. Obecne trendy wskazują, że konsumenci poszukują zdrowej żywności, co związane jest również z niskimi pozostałościami pestycydów w produktach kierowanych do spożycia, dlatego poszukuje się metod pozwalających w bezpieczny sposób te pozostałości obniżyć (Balawejder et al. 2013 – 3.b.7).

Zastosowane rozwiązania techniczne i otrzymane wyniki:

Gleba jako materiał heterogeniczny utrudnia penetrowanie przez substancje gazowe. Dodatkowo proces degradacji substancji toksycznych utrudnia silna sorpcja związków do materii organicznej, katalityczny rozkład ozonu w kontakcie z tlenkami metali oraz ryzyko utlenienia części składowych tej matrycy. Dodatkowym problemem jest oporność niektórych substancji toksycznych na działanie ozonu (np. DDT) oraz ryzyko generowania wysoce toksycznych metabolitów podczas reakcji utleniania. Oprócz bezpośredniej reakcji ozonu z cząsteczkami zawierającymi wiązania nienasycone, możliwe jest działanie pośrednie polegające na generowaniu wysoce reaktywnego rodnika hydroksylowego (Balawejder et al. 2014 – 3.b.3). W skali laboratoryjnej opracowałem metodę pozwalającą na skuteczną degradację DDT oraz innych pestycydów w glebie. Zastosowano reaktor fluidalny, który zasilany był strumieniem ozonu i powietrza (Rys. 1) To niekonwencjonalne podejście pozwoliło rozwiązać wyżej wymienione problemy związane z transportem ozonu do oczyszczanej warstwy. Jako związek modelowy wybrano MCPA w postaci estru z 2-etyloheksanolem. MCPA jest głównym składnikiem wielu preparatów chwastobójczych stosowanych w dużych ilościach w rolnictwie. Jego niewłaściwe stosowanie prowadzi do skażenia gleby i innych elementów środowiska. Duże ilości tego herbicydu znajdują się lub znajdowały w mogiłnikach, co skutkowało wtórnym skażeniem w okolicach tych składowisk.

W celu sprawdzania skuteczności proponowanej metody umieszczono roztwór glebowy pestycydu o stężeniu 0,1% w/w (210g) w komorze reaktora fluidalnego o średnicy

5 cm³. Następnie na złożę działano strumieniem ozonu o stężeniu w zakresie 2,55 – 3,0 ppm i przepływie 18 dm³/min. W celu kontroli spadku stężenia MCPA próbki gleby pobierano do analizy w zaplanowanych interwałach czasowych. Próbki analizowano metodą GC-MS.



Rys. 1. Schemat reaktora fluidalnego: 1. – pompa, 2. – generator ozonu, 3. – warstwa ziemi, 4. – reaktor, 5. – cyklon.

W pracy (Balawejder et al. 2014 – 3.b.4) przedstawiono efekty remediacji tak skażonej gleby. Eksperyment prowadzono 144 godz. stosując gazowy roztwór ozonu o stężeniu ~3ppm.

W tym czasie zauważono redukcję o około 90% oznaczanego składnika. Analizując wyniki eksperymentu, który wykonany był w 3 powtórzeniach stwierdzono, że po około 44 godz. osiągnięto satysfakcjonujący efekt. Dalsze ozonowanie nie przyniosło zmiany rezultatów.

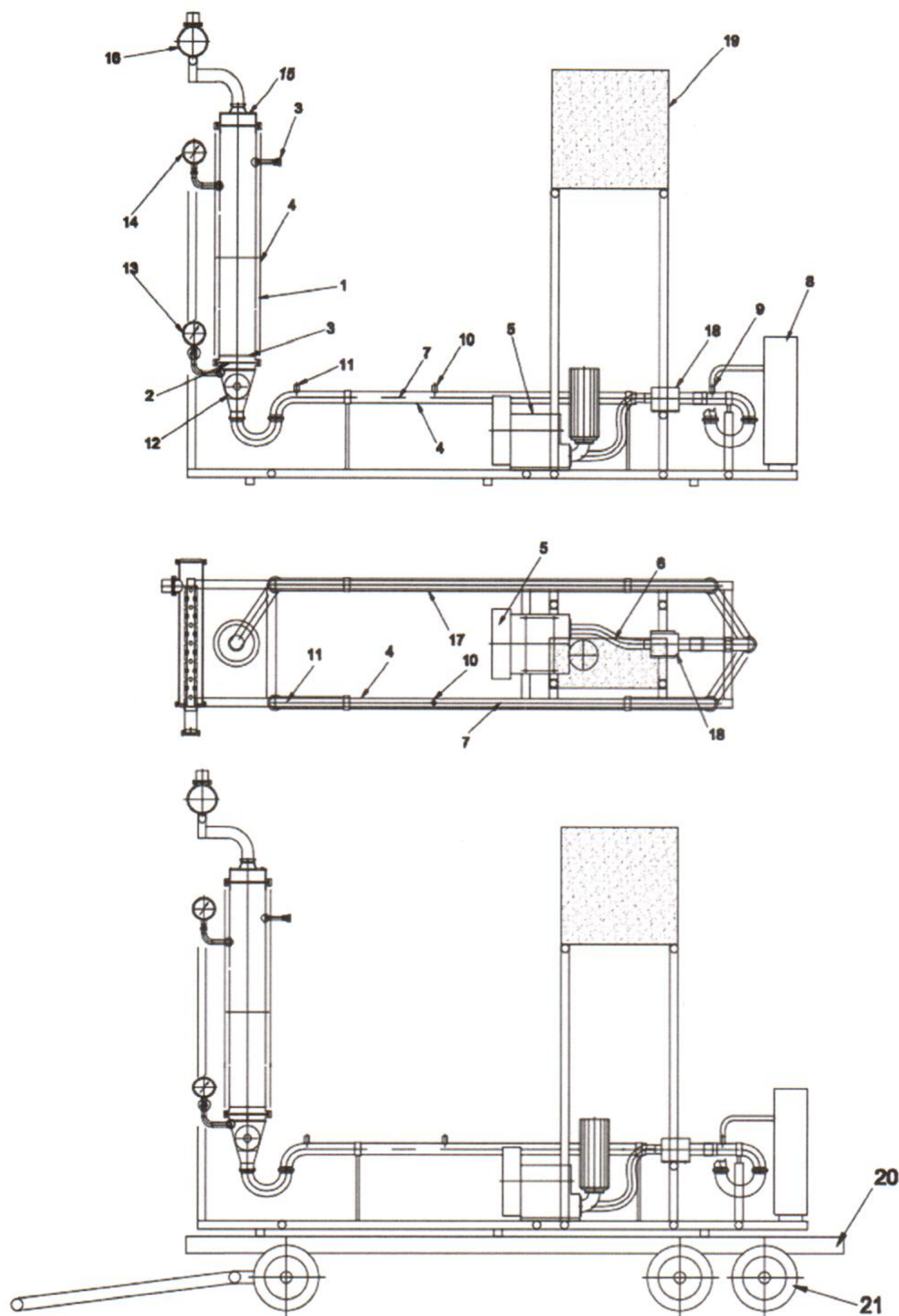
W celu opisu matematycznego szybkości degradacji postanowiono zastosować równanie eksponencjalne, wyznaczając empirycznie jego parametry. Stosując to podejście wyznaczono okres półtrwania tego pestycydu na 0,79 godz., co jest rezultatem wysoce satysfakcjonującym. Podobną procedurę zastosowano w przypadku gleby skażonej symazyną. Stwierdzono, że symazyna ulega degradacji w zaproponowanych warunkach. Do opisu szybkości degradacji zastosowano równania kinetyczne reakcji pierwszego rzędu. Wyznaczono okres półtrwania tego pestycydu na 67 godzin w warunkach procesu. Analizy

GC-MS próbek pobieranych w czasie remediacji wykazały obecność produktów rozkładu symazyny. Analiza ich profili stężeniowych pozwoliła zaproponować schemat degradacji tego pestycydu w środowisku glebowym pod wpływem ozonu. Oprócz badania spadku stężenia pestycydu, w czasie procesu degradacji badano początkowy i końcowy poziom zawartości azotanów przygotowując wodne ekstrakty glebowe oraz wyznaczono zawartość węgla organicznego. Stwierdzono, że pH w trakcie procesu ulega obniżeniu oraz wzrasta zawartość azotanów w glebie. Spowodowane jest to mineralizacją pestycydu zawierającego dużo azotu oraz tworzącymi się w trakcie generowania ozonu z powietrza tlenkami azotu. Węgiel organiczny pozostał na stałym poziomie, co świadczy o braku mineralizacji materii organicznej gleby (Balawejder et al. 2016 – 3.b.1).

Przeprowadzono również próby degradacji DDT w środowisku glebowym. Pestycyd ten jest jednym z najbardziej odpornych na degradację środków stosowanych w przeszłości w rolnictwie. Jak się można było spodziewać okazał się odporny na działanie ozonu. Jednak w trakcie procesu zaobserwowano powstawanie niewielkich ilości produktów degradacji DDT tj. DDE (*p,p'*- dichlorodifenyldichloroetylen) i DBP (*p,p'*- dichlorobenzofenon). Stwierdzono, że powstają one pod wpływem rodników hydroksylowych, które generowane są z wody zawartej w ziemi. W celu zwiększenia wydajności generowania tych rodników zmodyfikowano układ dodając przed komorę reaktora (Rys. 1) płuczkę z zalkalizowaną wodą, przez którą przepuszczano strumień ozonu i powietrza. Skutkowało to redukcją stężenia pestycydu o 90% w czasie 70 godz. W trakcie tego procesu również zaobserwowano powstawanie niewielkich ilości produktów degradacji DDT tj. DDE i DBP. Na podstawie ich profili stężeniowych zaproponowano ścieżki rozpadu DDT (Balawejder et al. 2014 – 3.b.3).

Przedstawione rozwiązania dotyczą jedynie procesu w skali laboratoryjnej, następnym problem jaki został rozwiązany to przeniesienie skali procesu. Zaprojektowano instalację (Rys. 2) składającą się z komory reaktora o średnicy 15cm (1) oraz usytuowanej w jej dolnej strefie siatki (2) podtrzymującej złoża (3), a komora ta od dołu połączona jest z rurociągiem (4) sprzężonym z dmuchawą (5) poprzez przewód (6), którego przestrzeń wewnętrzną (7) jest połączona z generatorem (8) ozonu, którego przepływ do tej instalacji regulowany jest zaworem (9), przy czym wydajność wymienionego generatora wynosi 30g O₃/h. Ustalenie parametrów mieszaniny powietrza i ozonu przedmuchiwanej przez warstwę oczyszczanego złoża (3) realizuje się wykorzystując zawór (10), zawór (11) oraz termometr (12) zamontowane na rurociągu (4) doprowadzającym wymienioną mieszaninę i w dolnej strefie komory (1) reaktora poniżej siatki (2). Komora (1) reaktora wyposażona jest w dwa manometry; manometr (13) wskazujący wielkość ciśnienia przed siatką (2) ze złożem (3) oraz

manometr (14) wskazujący tą wielkość w przestrzeni komory (1) nad siatką (2) służące do ustalenia spadku ciśnienia na złożu (3). Pomiar ten jest niezbędny dla wysterowania odpowiedniego przepływu powietrza z ozonem wprowadzającego złożu w stan fluidalny. Na wylocie (15) komory zamontowany jest filtr węglowy (16) rozkładający ozon reszkowy oraz pochłaniający produkty rozkładu pestycydów. Poza tym w urządzeniu równoległe do rurociągu (4) dostarczającego do komory reaktora powietrze z ozonem zainstalowano drugi rurociąg (17) służący do przeprowadzenia procesu suszenia fluidalnego oczyszczanego złoża. Rurociąg (17) może być alternatywnie podłączony do wlotu komory reaktora w miejsce rurociągu (4) jak również ma to miejsce na wylocie przewodu (6). Powietrze podawane przez dmuchawę (5) do rurociągu (17) jest podgrzewane w nagrzewnicy (18) zainstalowanej na przewodzie (6). W celu ustalenia odpowiedniej temperatury powietrza suszącego złożu (3) wykorzystywany jest jej pomiar przez termometr (12) w dalszej strefie komory reaktora. Praca urządzenia jest sterowana z zespołu sterującego (19). Korzystnym jest umieszczenie opisanego urządzenia na platformie (20) z kołami jezdnyymi (21) umożliwiającą dowiezienie go w miejsce składowania oczyszczanego złoża. Skuteczność systemu została potwierdzona na przykładzie ziemi skażonej MCPA (Balawejder 2012 – II.C.5). W komorze reaktora umieszczono warstwę ziemi o grubości 15 cm i działano ozonem o stężeniu 10 ppm w ilości 2,3 do 2,5 m³/godz. uzyskując stan fluidalny oczyszczanego złoża. Proces prowadzono przez 15 godzin i po tym czasie uzyskano redukcję zanieczyszczenia o 92%.



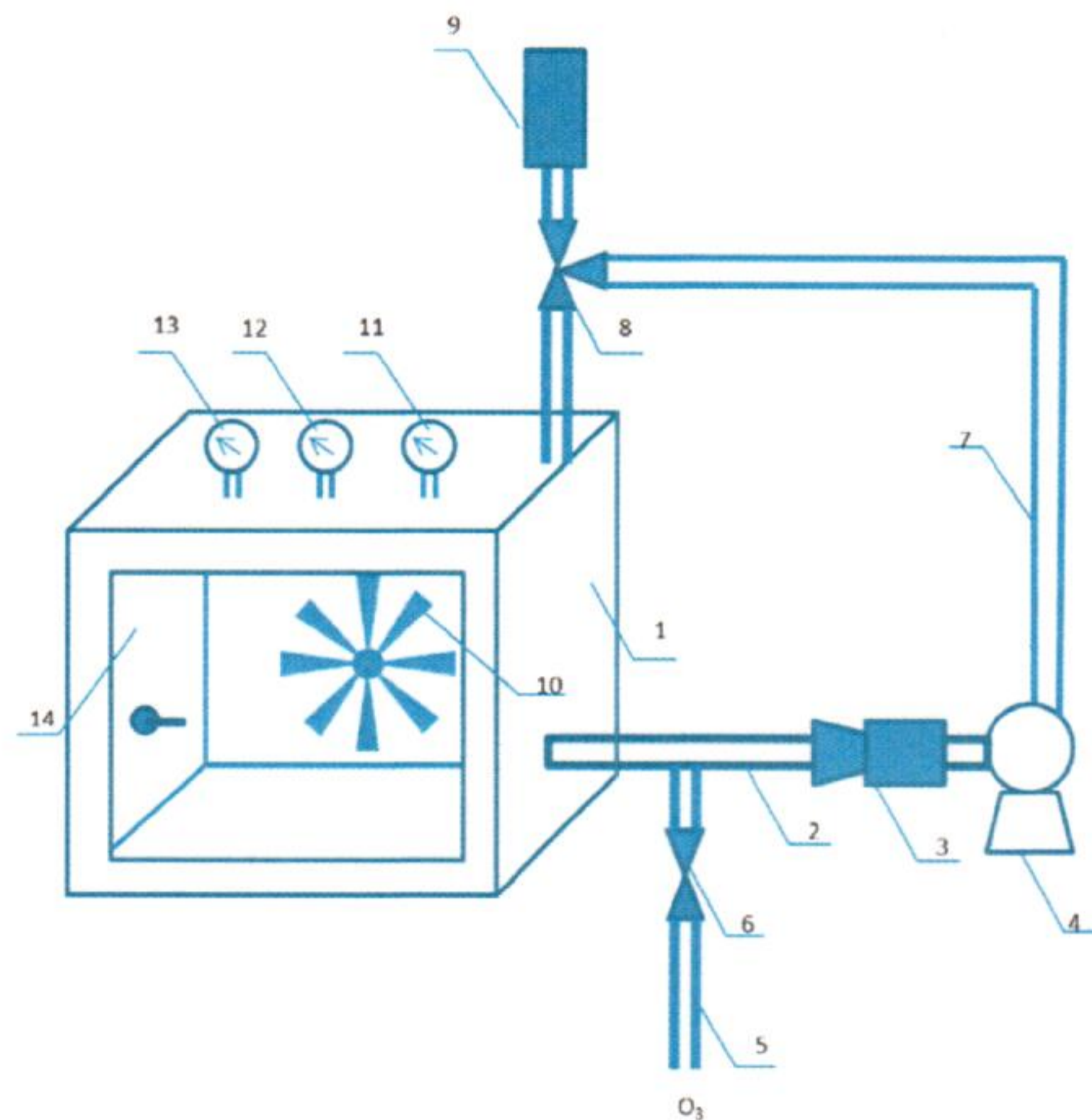
Rys. 2. Schemat pilotażowej instalacji (opis w tekście) reaktora fluidalnego (Balawejder 2012– II.C.5).

Instalacja ta została zmodyfikowana w celu degradacji DDT, gdzie wymagane jest dodatkowo źródło pary wodnej. Cel ten osiągnięto instalując na wlocie do dmuchawy ultradźwiękowy generator aerozolu dozujący aerozol wodny do rurociągu w którym miesza

się on z ozonem. Pozwala to wygenerować rodniki hydroksylowe, co jest niezbędne, aby zredukować stężenie DDT (Balawejder et al. 2014 – 3.b.3). W celu potwierdzenia skuteczności tego procesu w komorze reaktora umieszczono warstwę gleby skażoną DDT. Poddano ją działaniu strumienia zawierającego ozon (10 ppm) i aerozol wody obserwując 90% redukcję skażenia w czasie 40 godz. (Balawejder et al. 2013 – 3.b.10). Dodatkowo zaobserwowano, że produkty degradacji DDT, które obserwowano w skali laboratoryjnej w instalacji pilotażowej ulegają całkowitej degradacji. Badania wykazały, że poza sposobem dozowania wody pozostałe parametry procesu są porównywalne. Stwierdzono więc, że brak produktów degradacji wiąże się z większą wydajnością syntezy rodników hydroksylowych, a co za tym idzie całkowitą degradacją produktów rozkładu DDT. Jest to niezwykle ważne, ponieważ produkty te wykazują wyższą toksyczność niż samo DDT. Ważnym aspektem, który został przedstawiony (Balawejder et al. 2016 – 3.b.2) jest sposób przenoszenia skali procesu, dzięki któremu może zostać zbudowana instalacja w praktycznie każdej skali. Aparat wystawiany był na 65. Międzynarodowych Targach „Pomysły-Wynalazki-Nowe Produkty” IENA w Norymberdze w 2013 roku, gdzie został wyróżniony złotym medalem (Balawejder et al. 2013 – 3.b.11). Nagroda ta jest potwierdzeniem wagi osiągnięć prezentowanych w opracowaniu.

Problem pozostałości pestycydów nie dotyczy tylko gleby, ale jest również związany z produkcją i produktami rolniczymi. Szczególnie jest zauważalny w żywności produkowanej standardowymi metodami, gdzie pozostałości środków ochrony roślin są wykrywane niemal we wszystkich próbkach owoców, nawet jeśli stosowane są zgodnie ze standardami Dobrej Praktyki Rolniczej. Pobieranie tych związków wraz z pożywieniem pochodzenia roślinnego jest niepożądane. Ponieważ stosowanie tych środków wydaje się być nieuniknione, należy poszukiwać metod usuwania bądź obniżania ich poziomu (Balawejder et al. 2013 – 3.b.7). Ozon jest używany do eliminacji zanieczyszczeń biologicznych i chemicznych w różnych matrycach środowiskowych. Odkąd zezwolono na stosowanie tego związku w przemyśle spożywczym przeprowadzono wiele eksperymentów w celu określenia jego skuteczności oraz skutków ubocznych. Celem publikacji (Balawejder et al. 2013 – 3.b.7) było przedstawienie przeglądu prac badawczych dotyczących wykorzystania ozonu do ograniczenia poziomów pozostałości pestycydów w materiale roślinnym, a co za tym idzie możliwości wykorzystania istniejącej instalacji w tym celu. Analiza literatury jednoznacznie wskazywała na możliwość wykorzystania ozonu, jednak potrzebne było inne rozwiązanie techniczne. Zaprojektowałem pilotażową instalację (Rys. 3), w której można łączyć proces ozonowania materiału roślinnego z suszeniem, co w wielu przypadkach jest wysoce korzystne. Instalacja składa się

z komory (1) wyposażonej w drzwi (14), wentylator (10) zwiększający turbulentność przepływu gazów, manometr (11), termometr (12) i czujnik stężenia ozonu (13). Komora zasilana jest w ozon za pomocą rurociągu (5) poprzez zawór (6). Do komory dołączona jest nagrzewnica (3) i dmuchawa (4) rurociągiem (2). Dodatkowo w celu obniżenia zużycia ozonu możliwe jest zamknięcie obiegu gazu za pomocą zaworu trójdrogowego (8) i rurociągu (7). Na końcu instalacji znajduje się destruktor ozonu szczątkowego (9) (Balawejder et al. 2014 – 3.b.6).



Rys. 3. Schemat pilotażowej instalacji reaktora do ozonowania materiału roślinnego (opis w tekście).

System ten zastosowano do obniżania pozostałości ditiokarbaminianów w owocach czarnej porzeczki. Owoce do ochrony których użyto fungicydu Dithane NeoTec 75 WG, którego głównym składnikiem jest mankozeb, poddano procesowi ozonowania. W tym celu, w komorze instalacji umieszczono owoce i działano na nie gazowym ozonem o stężeniu 19 ppm w przepływie 22,4 m³/h. Proces prowadzono godzinę, a następnie owoce o niezmiennym wyglądzie i smaku poddano analizie pozostałości pestycydów. Stwierdzono redukcję pozostałości mankozebu o 38%. Następnie owoce te poddano procesowi łączącemu ozonowanie z suszeniem. Zastosowana procedura pozwoliła obniżyć pozostałości mankozebu o 58%. Dodatkowo wykazano, że stosowanie wody zawierającej ozon o stężeniu 2 ppm do płukania owoców jest skuteczniejsze niż czystej wody. Stwierdzono, że ozonowana woda

usuwa 59% pozostałości w czasie 30 min pukania, a czysta woda tylko 44% w tym samym czasie (Antos et al. 2013 – 3.b.8).

Skuteczność tej metody potwierdzono również na owocach maliny, gdzie w trakcie produkcji owoców również używa się dużych ilości fungicydów. Stwierdzono, że działając gazowym ozonem na owoce maliny można obniżyć pozostałości boskalidu (fungicyd z grupy anilidów) o 38%. Zbadano również możliwość obniżania pozostałości tiuramu (fungicyd z grupy ditiokarbamininów) w czarnej porzeczce notując redukcje o 58% w procesie łączącym suszenie z ozonowaniem (Balawejder et al. 2014 – 3.b.6).

Aparat prezentowany był na międzynarodowej wystawie – XVIII Moskiewski Międzynarodowy Salon Wynalazków i Innowacyjnych Technologii „ARCHIMEDES – 2015” uzyskując złoty medal. Nagroda ta jest potwierdzeniem wagi osiągnięć prezentowanych w opracowaniu (Balawejder et al. 2015 – 3.b.12) .

Do najważniejszych osiągnięć ww. prac zaliczam:

1. opracowanie w skali laboratoryjnej nowej technologii remediacji gleby skażonej pestycydami wykorzystującej ozon, jako czynnik utleniający;
2. zastosowanie techniki fluidyzacji, która pozwoliła rozwiązać problemy z wymianą masy pomiędzy ziemią, a strumieniem zawierającym ozon;
3. skonstruowanie i wykazanie skuteczność instalacji pilotażowej wykonanej w skali $\frac{1}{4}$ technicznej;
4. zmodyfikowanie instalacji tak, aby możliwe było generowanie rodników hydroksylowych niezbędnych w procesie degradacji DDT;
5. modyfikację i przebudowę instalacji w celu dostosowania do obniżania pozostałości pestycydów w materiale roślinnym;
6. nagrodzenie instalacji złotymi medalami na międzynarodowych wystawach Archimedes 2015 w Moskwie i INEA 2013 w Norymberdze.

Omówienie pozostałych osiągnięć badawczych:

przed uzyskaniem stopnia doktora:

Tematyką badawczą było projektowanie i synteza nowych związków bioaktywnych tzw. acyklicznych furyloanalogów terpenów. Prace badawcze zakończyły się uzyskaniem stopnia doktora nauk technicznych, a praca doktorska pt. „Furyloanalogi acyklicznych terpenów” została wyróżniona przez Radę Wydziału Biotechnologii i Nauk o Żywności Politechniki Łódzkiej oraz nagrodzona przez Polmos Żyrardów. Wyniki pracy prezentowane były na konferencjach krajowych i międzynarodowych, a także częściowo opublikowane (Balawejder et al. 2005 – II.A.1; Balawejder et al. 2009 – II.A.2).

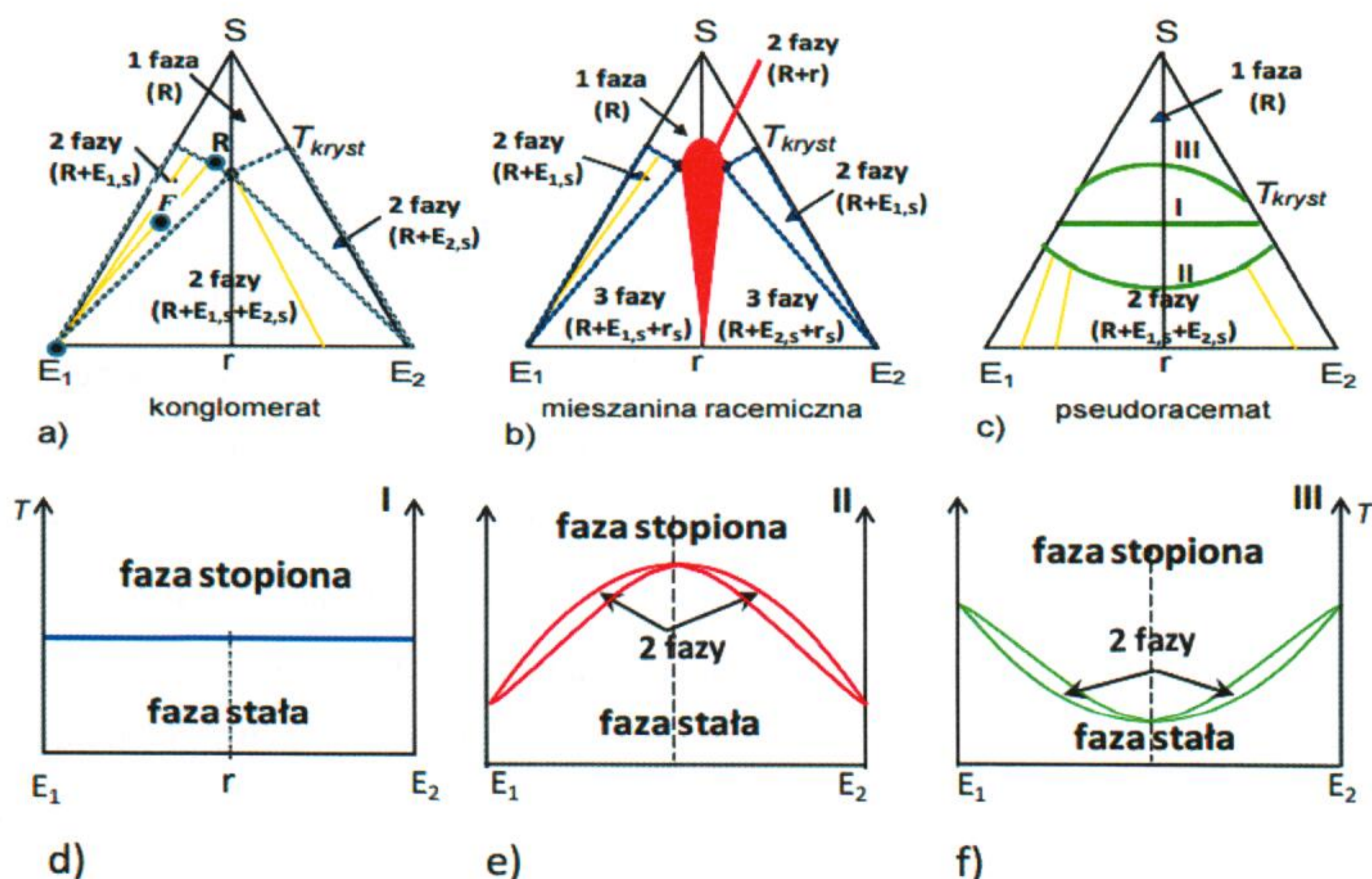
po uzyskaniu stopnia doktora:

Główny nurt badawczy związany jest z wykorzystaniem ozonu w technologii żywności i ochronie środowiska. Opracowano serię technologii pozwalających przedłużyć trwałość przechowalniczą malin oraz borówki amerykańskiej (Balawejder et al. 2014 – II.C.6; Balawejder et al. 2015 – II.C.9). Wykazano również skuteczność ozonowania, jako metody przygotowania ogórków do kiszenia (Balawejder et al. 2015 – II.C.8). Ogórki poddane takiemu procesowi po zakiszaniu są dużo smaczniejsze, mają lepsze właściwości organoleptyczne i są pozbawiane komórek powietrznych. Dodatkowo opublikowano kilka rozdziałów przedstawiających prezentowaną tematykę remediacji gleby w recenzowanych monografiach o zasięgu krajowym (Antos et al. 2013 – II.D.8; Antos et al. 2013 – II.D.9) i międzynarodowym (Czyjt-Kuryło et al. 2012 – II.D.1; Antos et al. 2012 – II.D.2; Chwaszcz et al. 2012 – II.D.3; Antos et al. 2012 – II.D.7).

Ważnym kierunkiem prac badawczych jest również poszukiwanie możliwości rozdzielenia stereoizomerów poprzez krystalizację. Prace prowadzone są przy współpracy z Politechniką Rzeszowską i Max Planck Institute Magdeburg. Wynikiem tej współpracy są dwa międzynarodowe projekty badawcze oraz szereg wysoko punktowanych prac dotyczących problematyki separacji enancjomerów tworzących roztwory stałe w fazie krystalicznej.

Procesy rozdzielania stereomerów stanowią integralną część technologii syntezy lub biosyntezy, ponieważ obecnie większość mieszanin racemicznych związków biologicznie czynnych wykorzystywanych w lecznictwie musi być rozdzielona, tylko izomery o korzystnym działaniu terapeutycznym mogą być zastosowane jako substancje czynne leku. Konieczność produkcji czystych stereomerów powoduje poszukiwania nowych efektywnych

metod ich rozdzielania oraz prace nad poprawą wydajności procesów już istniejących. Pojedyncze enancjomery można uzyskać przeprowadzając syntezę stereoselektywną wykorzystującą enzymy, chiralne syntony, stereoselektywne katalizatory. Podstawowym ograniczeniem opisaną syntezę stereoselektywnej jest jej wysoki koszt i trudności w realizacji procesu. Zdecydowanie częściej wybiera się technikę obejmującą rozdzielanie enancjomerów z mieszaniny racemicznej, otrzymanej w tzw. syntezie totalnej. Jedną z najbardziej atrakcyjnych ekonomicznie metod stosowanych w rozdzielaniu enancjomerów jest krystalizacja. Rozdzielanie mieszaniny enancjomerów za pomocą krystalizacji achiralnej (bez dodatków środków rozdzielających) jest możliwe, wymaga jednak wstępnego wzbogacenia mieszaniny w jeden z enancjomerów - wytworzenia odpowiedniego nadmiaru enancjomerycznego ee . Na diagramach trójskładnikowych (patrz Rys.4a,b,c) przedstawione są trzy typy mieszanin racemicznych odpowiadające określonej typowi kryształu:



Rys.4. Mieszaniny enancjomerów. Trójskładnikowe diagramy fazowe w obecności rozpuszczalnika krystalizacyjnego dla: a) konglomeratu, b) mieszaniny racemicznej, c) dla trzech typów pseudoracematu: I – wykazującego stałą rozpuszczalność, II – z minimum, III – z maksimum rozpuszczalności. Linie przerywane – demonstracja przebiegu konod równowagowych. Dwuskładnikowe diagramy fazowe dla wszystkich 3 typów pseudoracematu enancjomerów: d) typ I; e) typ II; f) typ III (patrz 4c); r – racemat.

konglomeratowi, mieszaninie racemicznej oraz roztworowi stałemu (pseudoracematowi). W dwóch pierwszych przypadkach sieci krystalicznej możliwe jest otrzymanie w wyniku krystalizacji czystych kryształów pożądanego enancjomeru w regionach przestawionych na rysunku w kształcie trójkątów o bokach przerywanych. Surówka krystalizacyjna F musi być otrzymana przez wstępne wzbogacenie mieszaniny stereomerów do odpowiedniego nadmiaru *ee* (punkt F musi leżeć wewnątrz trójkąta). Wówczas w równowadze krystalizacyjnej, jako produkty otrzymuje się: jeden z czystych izomerów (E1 w lewym, lub E2 w analogicznym trójkącie prawym) oraz roztwór macierzysty R (linia przerywana to konoda równowagowa). Zmiana nadmiaru *ee* pożądanego izomeru w każdej z faz jest zależna od kształtu linii rozpuszczalności. Do wstępnego wzbogacenia mieszaniny enancjomerów używa się innych enancjoselektywnych technik rozdzielania, takich, jak np. przemysłowa chromatografia chiralna. Kosztocłoność chromatografii, a w tym chromatografii chiralnej, jest bardzo wysoka, tym niemniej spada ona przy obniżaniu wymagań co do czystości produktów końcowych. Zastosowanie chromatografii chiralnej do uzyskania wstępnego nadmiaru *ee* może być bardzo efektywne. W przypadku mieszaniny tworzącej roztwór stały w sieci krystalicznej nigdy nie wystąpi możliwość krystalizacji jednego z czystych enancjomerów. Natomiast zmienność nachylenia konod równowagowych (Rys.4c) pozwala na zaprojektowanie wielostopniowej krystalizacji przy wstępnym wzbogaceniu mieszaniny w jeden stereoizomer, w której wzrost nadmiaru *ee* pożądanego izomeru w jednej z faz w danym stopniu krystalizacyjnym jest zależny od kształtu linii rozpuszczalności. Dla wypukłej krzywej rozpuszczalności (typ II) wzrost nadmiaru izomeru pożądanego wystąpi w roztworze, dla pseudoracematu typu (III) w kryształach. W większości przypadków krystalizacji enancjomery należy jednak zamienić w ich formę diastereomeryczną. Podstawą tej techniki jest przeprowadzenie reakcji racematu z chiralnym środkiem rozdzielającym. Powstała para diastereomerów może być rozdzielana innymi metodami (destylacja, chromatografia, krystalizacja frakcjonowana), ponieważ w przeciwieństwie do enancjomerów, diastereomery posiadają różne właściwości fizykochemiczne. W krystalizacji powszechnie wykorzystuje się np. różnicę w rozpuszczalności w/w formy, ponieważ wpływa ona znacząco na termodynamikę i kinetykę całego procesu. Otrzymanie formy diastereomerycznej przestawiono na Rys.5.



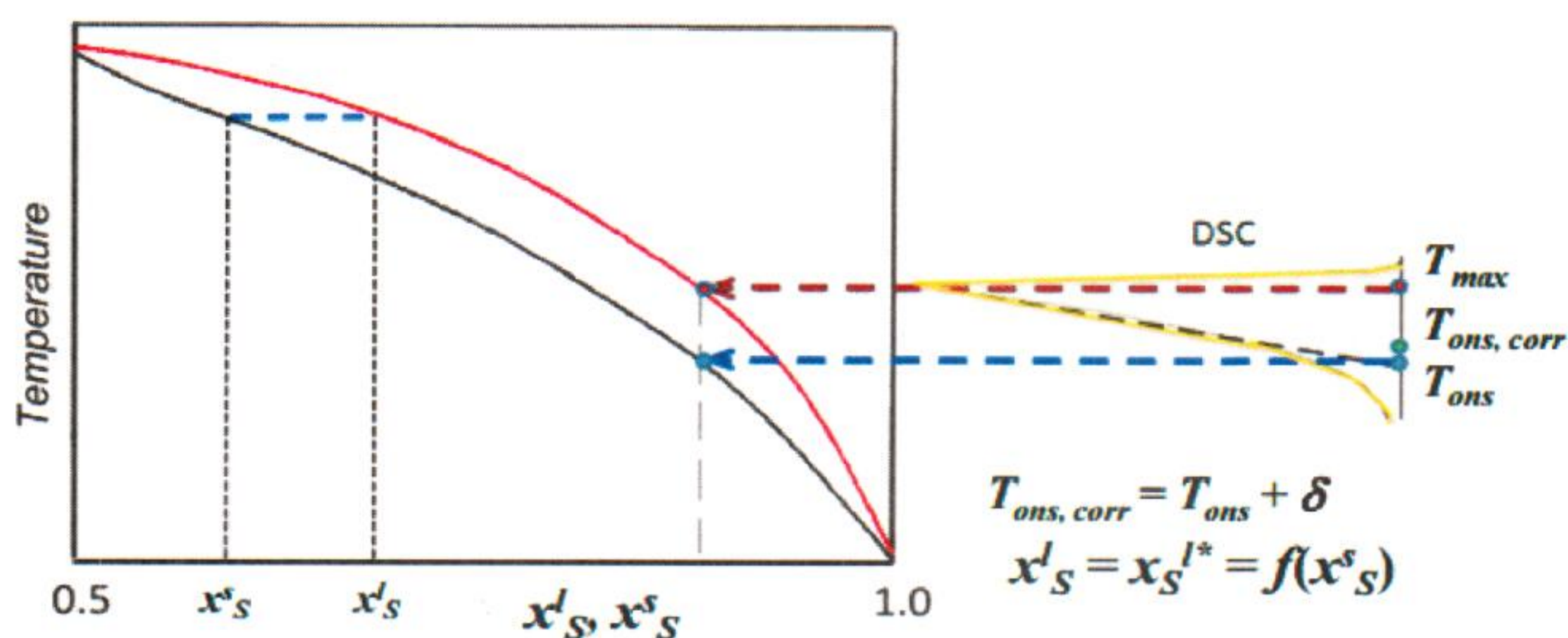
Rys.5. Schemat formowania soli diastereoizomerycznych przy użyciu chiralnego środka rozdzielającego.

Nie ma ustalonych, jednoznacznych zasad, które można zastosować w trakcie wyboru odpowiedniego środka rozdzielającego dlatego dokonuje się tego zazwyczaj metodą empiryczną. Idealne dobranie środka rozdzielającego możliwe jest po uzyskaniu czystych kryształów pożądanego diastereomeru. Jedną z wad metody diastereomerycznej jest częste tworzenie formy roztworu stałego w ciele krystalicznym, którego rozdzielanie wymaga krystalizacji wielostopniowej, komplikuje więc przebieg tego procesu.

Do tej pory technika wielostopniowej krystalizacji była realizowana metodą prób i błędów. W omawianych pracach przedstawiono procedurę rozdzielania stereomerów z roztworu stałego opartą na (Balawejder et al. 2011 – II.A.3, Balawejder et al. 2012 – II.A.4; Balawejder et al. 2013 – II.A.5; Olbrycht et al. 2014 – II.A.6; Kiwała et al. 2016 – II.A.7): (1) identyfikacji typu sieci krystalicznej, (2) doborze układu krystalizacyjnego oraz doświadczalnym uzyskaniu danych o rozpuszczalności stereomerów w interesującym z punktu widzenia selektywności rozdzielania zakresie temperatury, (3) opracowaniu modelu termodynamiki i wykonaniu projektu procesu krystalizacji. W celu opracowania modelu termodynamiki procesu konieczne jest wyznaczenie diagramów fazowych otrzymanych wyników eksperymentów oraz analiz opisujących: równowagę krystalizacyjną w roztworze (diagram trójskładnikowy) (Rys . 4), oraz – równowagę krystalizacyjną w układzie stopionym (diagram dwuskładnikowy) (przykład Rys. 4). Do opisu równowagi termodynamicznej można zastosować następujące ogólne sformułowanie równowagi (Balawejder et al. 2013 – II.A.5):

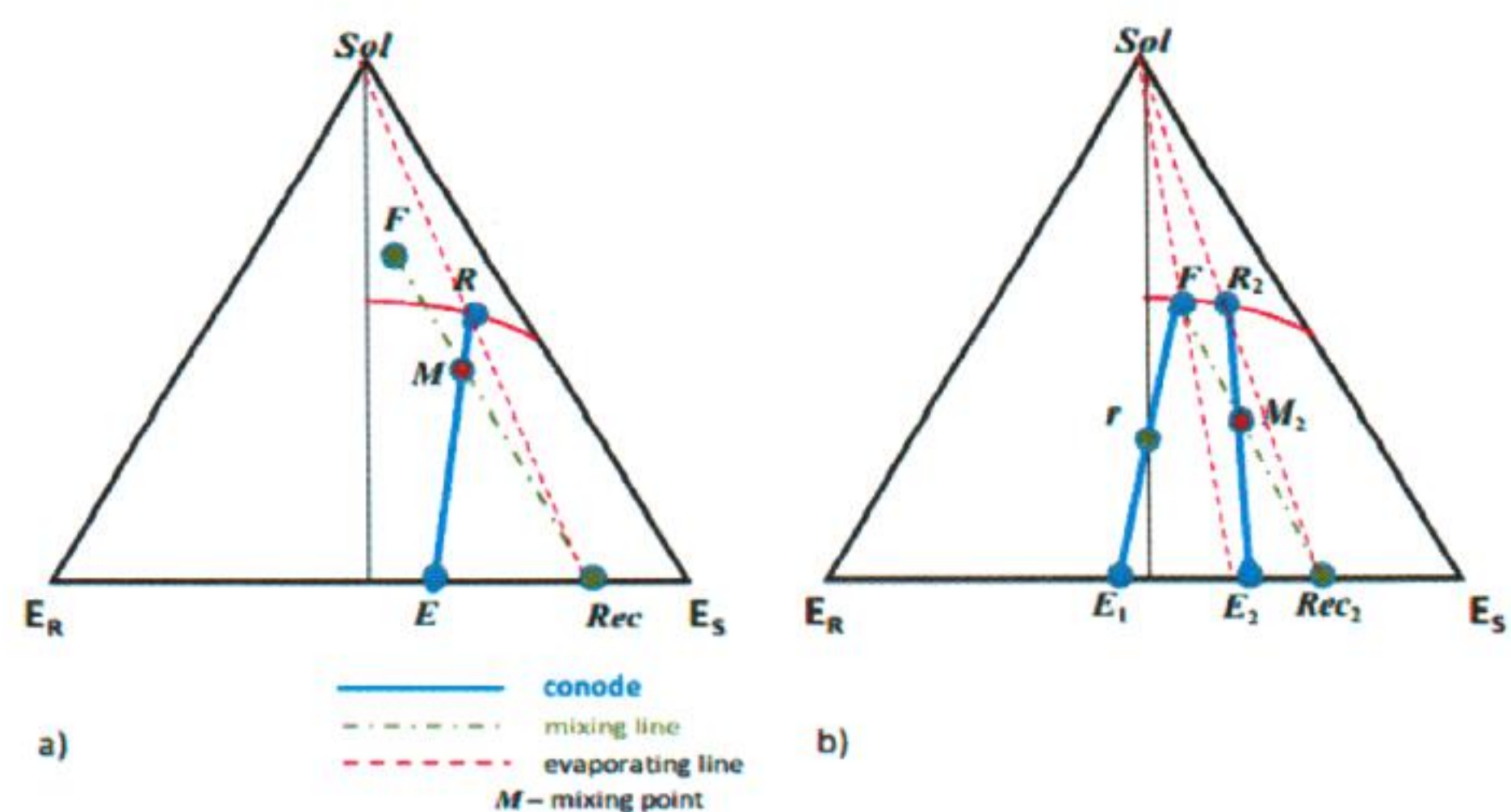
$$RT \ln \frac{x_i^l \gamma_i^l}{x_i^s \gamma_i^s} = \frac{\Delta h_{mi}(T - T_{mi})}{T_{mi}} \quad (1)$$

gdzie odpowiednio x_i^l oraz x_i^s są ułamkami molowymi w fazach l – ciekłej oraz s – krystalicznej, γ_j^f jest molowym współczynnikiem aktywności w odpowiedniej fazie, T to temperatura procesu, T_{mi} to temperatura topnienia odpowiedniego izomeru, $\Delta h_{mi} = h_i^l - h_i^s$ jest molową entalpią topnienia odpowiedniego izomeru. W celu wyznaczenia aktywności składników roztworu w fazie stałej można wykorzystać wyniki pomiarów w układzie dwufazowym ciecisztopiona – ciało stałe wykonane za pomocą techniki DSC. Metoda wyznaczania krzywych równowagi w tym układzie jest zilustrowana na Rys. 6.



Rys. 6. Przykład diagramu dwufazowego otrzymanego metodą DSC

Dodatkowe niewiadome równania (1) są wyznaczane z wykorzystaniem wyników pomiarów równowagi dla czystych składników w układzie roztwór – ciało stałe. Po określeniu termodynamiki procesu możliwe jest zaprojektowanie przebiegu krystalizacji. Przebieg jednostopniowego procesu krystalizacji zilustrowany jest schematycznie na Rys. 7 (Balawejder et al. 2011 – II.A.3, Balawejder et al. 2012 – II.A.4; Olbrycht et al. 2014 – II.A.6; Kiwała et al. 2016 – II.A.7).



Rys. 7. Koncepcja jednego stopnia krystalizacyjnego oraz oznaczenia strumieni dla mieszaniny: a) enancjomerów. F – o ee otrzymanym za pomocą innych enancjoselektywnych technik rozdzielania; b) diastereomerów. F – o de otrzymanym po reakcji z chiralnym środkiem rozdzielającym za pomocą krystalizacji następczej w 1-wszym stopniu krystalizacyjnym. F – surówka danego stopnia krystalizacyjnego, r – racemat, R – rafinat (roztwór macierzysty), E – kryształ, Rec – strumień recykulowany.

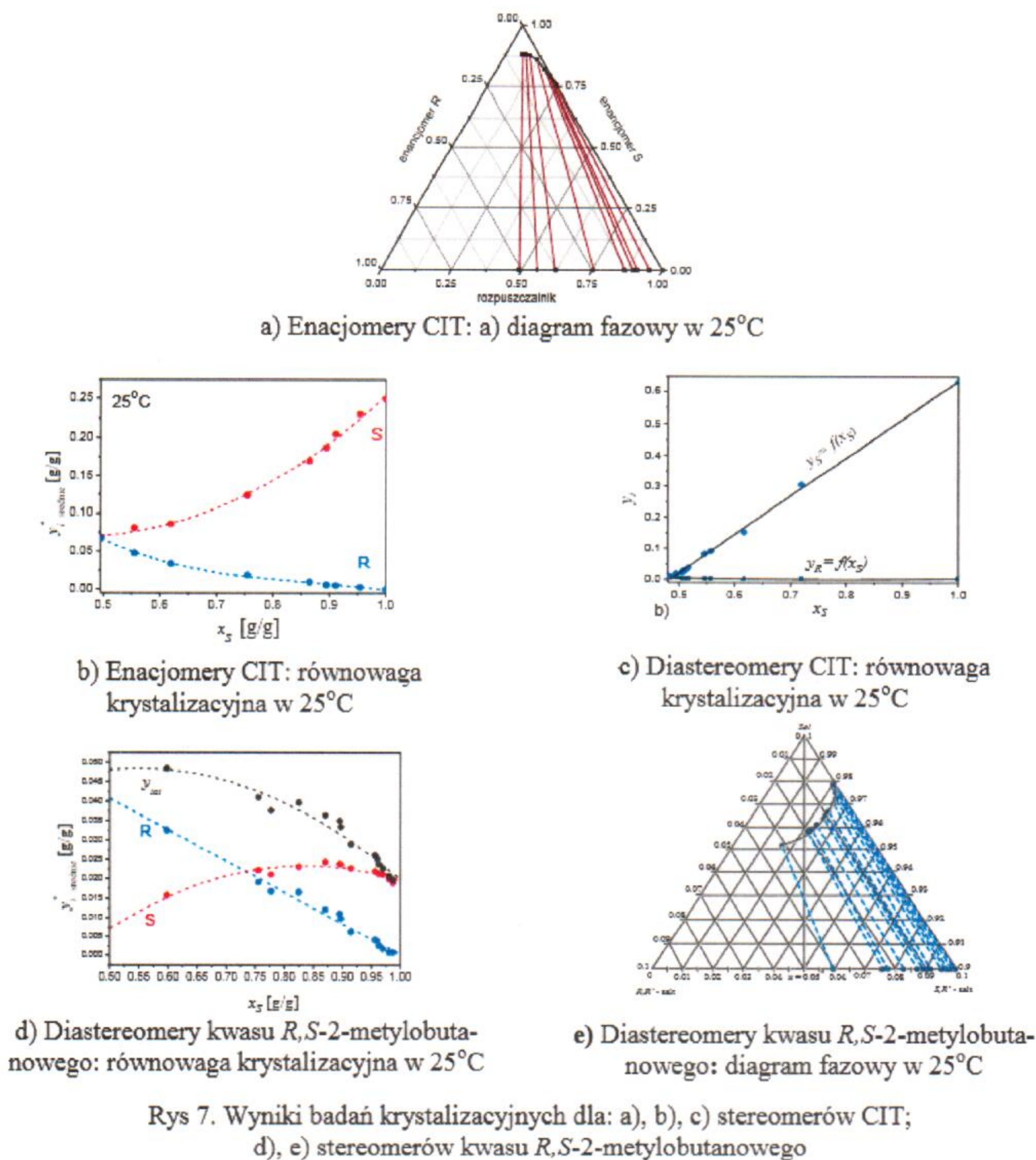
Projekt został oparty na wynikach badań doświadczalnych przeprowadzonych na:

a) wybranej grupie soli związku farmaceutycznie czynnego będącego przedmiotem zainteresowania przemysłu farmaceutycznego o nazwie handlowej Citalopram - CIT, który w stanie krystalicznym tworzy roztwór stały enancjomerów (jako sól szczawianowa);

b) soli kwasu R,S -2-metylobutanowego będącego racematem, w którym każdy ze stereoizomerów w formie estrowej charakteryzuje się odmiennym, specyficznym zapachem (forma S – owocowy, słodki – przemysł kosmetyczny; forma R – serowy, „spocony” – przemysł spożywczy) z R -(+)- α -metylobenzyloaminą jako chiralnym środkiem rozdzielającym.

Dobór środka rozdzielającego oraz układu krystalizacyjnego w każdym z przypadków: a), b) dokonano metodą empiryczną. Rys.8. pokazuje wyniki eksperymentów w zakresie rozpuszczalności, równowagi krystalizacyjnej oraz uzyskiwanego w danym stopniu krystalizacyjnym nadmiaru ee (de) w/w stereomerów. Celem badań było przedstawienie idei krystalizacji związanej z wytworzeniem formy roztworu stałego w ciele krystalicznym. Została przedstawiona technika rozdzielania dla mieszaniny enancjomerów oraz diastereomerów, wyniki badań doświadczalnych oraz model termodynamiki procesu krystalizacji dla pseudoracematu, który został opracowany. Są to pionierskie prace, które pokazują że możliwe jest rozdzielenie stereoizomerów tworzących roztwory stałe w fazie krystalicznej;

c) prace rozszerzono o związki mające dwa centra stereogeniczne, gdzie łączono krystalizację z chiralną chromatografią (Kiwala et al. 2016 – II.A.7).



Rys. 8. Wyniki badań krystalizacyjnych dla: a), b), c) stereomerów CIT; d), e) stereomerów kwasu *R,S*-2-metylobutanowego

Do moich najważniejszych osiągnięć opisanych w ww. pracach zaliczam:

1. opracowanie metody skutecznego rozdzielania stereoizomerów tworzących roztwory stałe w fazie krystalicznej;
2. opracowanie modelu pozwalającego projektować proces krystalizacji takich układów.

Zestawienie całego dorobku naukowo-badawczego:

Mój dotychczasowy (na dzień 1 marca 2016) dorobek obejmuje 82 pozycje, w tym:

- oryginalne prace twórcze i rozdziały w monografiach: 31
- prace konferencyjne: 2
- abstrakty: 28
- raporty z projektów: 8
- podręczniki akademickie: 3
- Patenty i zgłoszenia patentowe: 10

Większość opublikowanych prac ukazało się w języku angielskim z czego 11 (na dzień 1 marca 2016 r.) indeksowanych jest przez WoS.

Tabela 1. Syntetyczne zestawienie całego dorobku naukowego

Rodzaj publikacji	Język	Przed doktoratem			Po doktoracie			Łącznie
		Indywidualne	Zbiorowe	Łącznie	Indywidualne	Zbiorowe	Łącznie	
Oryginalne prace twórcze								
W czasopismach z <i>Impact Factor</i>	A*	0	1	1	0	10	10	11
Prace oryginalne w czasopismach recenzowanych	A	0	1	1		4	4	5
	P†				1	3	4	4
Rozdziały w monografiach	A	0	0	0	0	7	7	7
	P					4	4	4
Patenty i zgłoszenia patentowe	P	0	4	4	1	5	6	10
Inne prace								
Podręcznik akademickie	P	0	0	0	0	3	3	3
Publikacje konferencyjne	-	0	0	0		2	2	2
Abstrakty	-		5	5	0	23	23	28
Raporty	-	1	1	2	0	3	3	8
Łącznie		1	12	13	2	64	66	82

* Języka angielski

† Język polski

Tabela 1. Zestawienie całego dorobku naukowego z uwzględnieniem oceny punktowej wg MNiSW oraz współczynnika *IF* za rok publikacji

Nazwa czasopisma	Liczba publikacji	Liczba punktów MNiSW	Sumaryczny IF (za rok wydania)
Czasopisma z IF			
<i>Ozone: Science & Engineering</i>	2	40	1,906
<i>Archives of Environmental Protection</i>	1	15	0,901
Flavour and Fragrance Journal	1	20	1,97
<i>Journal of Heterocyclic Chemistry</i>	1	20	1,009
<i>Chemical Engineering Science</i>	1	32	2,613
<i>Crystal Growth and Design</i>	1	40	4,69
<i>Fluid Phase Equilibria</i>	1	30	2,241
<i>Industrial & Engineering Chemistry Research</i>	1	35	2,587
<i>Organic Process Research & Development</i>	1	30	2,528
<i>Annals of Animal Science</i>	1	20	0,613
Pozostałe czasopisma recenzowane			
<i>Polish Journal of Soil Sciences</i>	1	5	-
<i>Inżynieria i Aparatura Chemiczna</i>	1	5	-
<i>Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych</i>	1	5	-
<i>Journal of Plant Protection Research</i>	1	10	-
<i>Zeszyty Naukowe Południowo - Wschodniego Oddziału Polskiego Towarzystwa Inżynierii Ekologicznej</i>	2	4	-
<i>Roczniki PZH</i>	1	6	-
Rozdziały w monografiach			
<i>Monografie w języku polski</i>	4	16	-
<i>Monografie w języku angielskim</i>	7	35	-
Patenty i zgłoszenia patentowe			
<i>Zgłoszenia patentowe</i>	5	10	-
<i>Patenty</i>	5	225	-
<i>Łącznie</i>	38	603	21,058

Sumaryczny impact factor według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem publikowania: 21,058, dorobek wypracowany po doktoracie 19,088 w tym po odliczeniu prac zaliczonych do dzieła naukowego 18,251.

Suma punktów MNiSzW: 598 pkt, po odliczeniu publikacji zaliczonych do dzieła naukowego 486 pkt.

Marek Szlachetka

Cytowania literatury:

-
- [1] Biń A. (1999) Zastosowanie ozonowania oraz procesów pogłębionego utleniania do uzdatniania wody pitnej i oczyszczania ścieków w Polsce. *Rocznik Ochrony Środowiska* 1, 7-25.
 - [2] Krosowiak K., Śmigielski K., Dziugan P. (2007) Możliwości zastosowania ozonu w przemyśle spożywczym. *Przemysł Spożywczy* 11, 26-29.
 - [3] Madronich S., Kenzie R.L., Caldwell M.M. (1995) Changes in ultraviolet radiation reaching the Earth's surface. *Ambio* 24 (3), 143-152.
 - [4] Alebic-Juretic A., Cvita T., Klasinc L. (2000) Kinetics of heterogeneous ozone reactions. *Chemosphere* 41 (5), 667-670.
 - [5] Alebic-Juretic A., Cvitas T., Klasinc L. (1990) Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone on silica gel carrier. *Environmental Science & Technology* 24 (1), 62-66.
 - [6] Masten S., Davies S. (1997) Efficiency of in-situ for the remediation of PAH contaminated soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 28 (4), 327-335.
 - [7] PAN Germany (2009) Pestizid Aktions-Netzwerk e.V. DDT and the Stockholm Convention – States on the edge of non-compliance (06.2014): http://www.pan-germany.org/download/ddt/PAN_G_DDT_study_EN.pdf
 - [8] Krajowy Plan Gospodarki Odpadami (2010) Załącznik do Uchwały nr 233 Rady Ministrów RP, Warszawa, 2006. Monitor Polski z 31 grudnia 2010 poz. 1183.

